

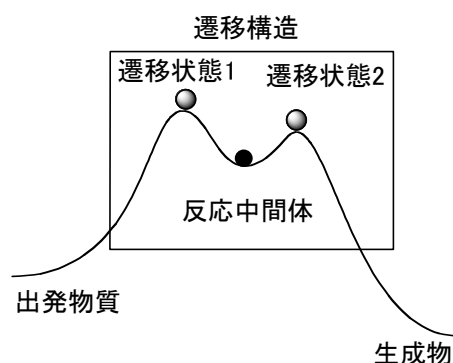
ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	14. 有機化学反応機構
中項目	14-3. 反応経路解析
小項目	14-3-1. 光化学反応

概要（200字以内）

光化学反応は励起一重項，励起三重項，（ビ）ラジカル，イオン，ラジカルイオンなどを經由する素過程の連続として表現される。これら中間体は，有機化学的および物理化学的手法で存在が確認されている。

最近の研究では，光化学反応が種々の反応の機構解析のツールとして使われ，例えば「遷移状態」の直接観測が報告されている。しかし，実際には遷移状態にごく近い反応中間体を観測している事も多く，注意が必要である。



現状と最前線

(1) 光化学反応における反応経路の動向

光化学反応は励起一重項，励起三重項，ラジカル，ビラジカル，カチオン，アニオン，ラジカルカチオン，ラジカルアニオン，あるいはこれらの光励起状態などを經由する。即ち，これまでの反応経路解析はこのような中間体の変換，すなわち素過程の連続として表現されることが多い。これら中間体には短いながらも寿命があり，古くは有機化学的な研究手法（立体障害などによる安定化，選択的な反応試剤による捕捉，溶媒効果，置換基効果など）から類推される仮想的な化学種であった。それらを直接観測する物理化学的手法としては，かつては低温マトリックス法などが主流であったが，近年は特にレーザーとリンクした各種の分光法（紫外可視吸収，ESR，IRなど）が進歩し，有機化学者でもこれらの利用が可能になった^[1]。また，計算化学による反応経路の評価などによっても存在が確実視されている。

今や，最先端のレーザーはフェムト秒以短の時間分解能まで持つ。しかし，これらの超最先端の機器を駆使できるのは，ごく一部の物理化学者に限られており，有機化学の分野全体の底上げに必ずしも繋がらないのが危惧される。

2) 「遷移状態」の直接観測

最近の研究では，光化学反応が種々の熱反応の機構解析のツールとして使われている。なかでも特筆すべき事柄は，フェムト秒分光法の進歩により「遷移状態」を観測したとする例が出されたことである。例えばレーザー光で反応を誘起し，その「遷移状態」を質量分析法や赤外

分光法などで観測する。これらの成果の重要性については異論を挟むまでないが、ここでいう「遷移状態」は、Henry Eyring の熱反応における遷移状態理論・絶対反応速度論などに出てくる遷移状態とは異なることに注意しなければならない。即ち、実際には、遷移状態にごく近い反応中間体を捉えているもので、正確には遷移状態そのものではない。これらの用語は厳密に使い分けるべきであるが、これを曖昧に用いている場合も多い。

問題点を整理するために、有機化学で一般的に認められる用語と現状を以下に示した（上記の図参照）。

遷移構造: Transition Structure

- （実験的に検出できる）反応中間体: (Observable) Reaction Intermediate
- （実験的に検出できない）反応中間体: (Unobservable) Reaction Intermediate
- 遷移状態: Transition State

遷移状態とは、化学反応の素過程で原系から生成系に変換するときに通る最もエネルギーの高い状態のことで、厳密には寿命が無く反応中間体の様に直接観測することはできない。実験的に検出できる過渡化学種は寿命のある反応中間体として認識されている。現在の測定技術では検出できない反応中間体については特別な注意が必要で、遷移状態と誤認・誤称されている場合もあることである。しかし、これこそ日々の機器の進歩によって確実な反応中間体として認識されつつあるホットな化学種である。なお、これらの遷移状態の近辺の化学種の構造（中間体を含む）を遷移構造というが、これも遷移状態と誤って呼ばれている場合がある。

[1] J. A. Berson, *Science* **1994**, 266, 1338–1339.

将来予測と方向性

今後は、生体を模した光反応系と高機能性分子の反応系の機構研究が盛んになり、この研究分野の重要性はなお一層高まる。また、測定機器や計算化学の進歩にますます依存することとなるが、その一方で新たな反応系や原理の出現が望まれる。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

正しい化学用語の普及による正しい反応機構の理解

高準位励起中間体に関する網羅的かつ高精度のデータ取得と解析

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

安価なレーザーの普及による分光解析の普及

巨大分子、あるいは重原子を含む分子を対象とする計算化学による反応経路の評価

キーワード

遷移状態, 反応中間体, 協奏的機構, 段階的機構, 素過程

(執筆者: 池田 浩)